

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

77

(11)Publication number : 59-107019

(43)Date of publication of application : 21.06.1984

(51)Int.Cl.

C21D 6/00
// C22C 38/46

(21)Application number : 57-216165

(71)Applicant : NIPPON STAINLESS STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1982

(72)Inventor : YOSHIDA TAKESHI
TAJIMA KO
OTA YOSHIMITSU
YAMAZAKI KATSUO(54) PRODUCTION OF TWO PHASE STAINLESS CAST STEEL PRODUCT OF HIGH CR AND LOW NI
HAVING EXCELLENT SEA WATER RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress efficiently the deposition of a σ phase and to produce stably a cast steel product having excellent sea water resistance by charging a molten high Cr low Ni stainless steel having a specific component compsn. into a casting mold, knocking out the mold at a specific temp. after solidification and cooling quickly the steel.

CONSTITUTION: A molten high Cr low Ni stainless steel contg., by wt%, $\leq 0.05\%$ C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, 22.0W30.0% Cr, 4.0W11.0% Ni, 0.5W5.0% Mo, 0.10W 0.60% Cu, $\leq 0.04\%$ P, $\leq 0.03\%$ S, \leq N, and further contg. 1 kind of 0.05W 1.50% W or 0.05W1.50% V, and consisting of the balance Fe with inevitable impurities is charged into a casting mold and is solidified. The mold is knocked out while the molten steel is in the high temp. state before cooling down to a temp. region of $<1,000^{\circ}\text{C}$ and the steel is immediately and quickly cooled. The two phase stainless cast steel product having excellent sea water resistance is thus mass-produced easily at a low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

7)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—107019

⑮ Int. Cl.³
C 21 D 6/00
// C 22 C 38/46

識別記号

庁内整理番号
7147—4K
7217—4K

⑯ 公開 昭和59年(1984)6月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 耐海水性にすぐれた高Cr低Ni系二相ステン
レス鋼品の製造法

⑰ 特 願 昭57—216165

⑱ 出 願 昭57(1982)12月9日

⑲ 発 明 者 吉田毅

上越市港町2の12の1日本ステ
ンレス株式会社直江津研究所内

⑳ 発 明 者 田島耕

上越市港町2の12の1日本ステ

ンレス株式会社直江津研究所内

㉑ 発 明 者 太田好光

上越市港町2の12の1日本ステ
ンレス株式会社直江津研究所内

㉒ 発 明 者 山崎克男

上越市港町2の12の1日本ステ
ンレス株式会社直江津研究所内

㉓ 出 願 人 日本ステンレス株式会社

東京都新宿区本塩町8番地の2

㉔ 代 理 人 弁理士 富田和夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐海水性にすぐれた高Cr低Ni系二相ステ
ンレス鋼品の製造法

2. 特許請求の範囲

C : 0.05%以下,

Si : 2.0%以下,

Mn : 2.0%以下,

Cr : 22.0 ~ 30.0%,

Ni : 4.0 ~ 11.0%,

Mo : 0.5 ~ 5.0%,

Cu : 0.10 ~ 0.60%,

P : 0.04%以下,

S : 0.03%以下,

N : 0.25%以下,

を含有するとともに、さらに、

W : 0.05 ~ 1.50%,

V : 0.05 ~ 1.50%,

のうちのいずれか1種をも含有し、

Fe及び不可避不純物：残り、

から成る成分組成(以上重量%)の高Cr低Ni系
ステンレス鋼溶湯を鋳型に注入し、凝固せしめた
後、それが1000℃未満の温度域にまで温度降
下する前の高温状態にある間に型ばらしを行い、
その後直ちに急冷してα相の析出を抑制すること
を特徴とする、耐海水性にすぐれた二相ステンレ
ス鋼品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、特に海水に対する耐孔食性、隙間
腐食性が極めて良好な高耐食性二相ステンレス鋼
鋼品を、安定・確実量産する方法に関するもの
である。

近年の工業の急速な発展ぶりには目を見張るも
のがあるが、それにともなつて海水の有効利用を
目ざした各種プラントや装置類の開発も急増して
きており、これらにおいてはもちろんのこと、海

水との接触を余儀無くされてきた従来の各種機器類においても、海水に対してより安定した耐食性を有する金属材料に対する要求はますますの高まりをみせてきている。

従来、これらの要求に対しては、比較的耐海水性にすぐれている高Cr低Ni系二相ステンレス鋼が重宝されており、海水プラント、船舶、発電所等のポンプやバルブ等への使用が増大してきている。

しかしながら、SCS11(25Cr-5Ni-2Mo)に代表される二相ステンレス鋼は、温度の比較的高い海水に対しての耐孔食性、及び耐隙間腐食性が十分でないという問題点を有するものであった。

そこで、これらの問題に対処するため、C: 0.05%以下、Si: 2.0%以下、Mn: 2.0%以下、Cr: 22%を越え35%まで、Ni: 5.0~9.0%、Mo: 0.5~5.0%、Cu: 0.10~0.60%、P: 0.04%以下、S: 0.03%以下、N: 0.30%以下を含有し、さらにW: 0.05~1.5%又はV

すところの、前記特公昭53-43372号公報に提案された二相ステンレス鋼においても例外ではなかつた。従つて、これを鋳造に供して耐海水性能良好な鋳鋼品を製造しようとした本発明者等の実験・研究によつても、通常の鋳造法を採用したのでは、やはり前述のような問題を免れることができないとの結論を下さざるを得ないものであった。

本発明者等は、上述のような観点から、比較的高い温度領域の海水に対しても良好な耐食性を示す鋳鋼品を、格別複雑な装置を要することなく、安定かつ歩留り良く量産すべく、特に前記特公昭53-43372号公報に記載されている構造用高Cr低Ni系二相ステンレス鋼の有する優れた耐海水性に着目して、この二相ステンレス鋼を鋳鋼として使用した場合に生ずる上記諸問題を解決することを目ざして種々研究を重ねた結果、基本的には上記特許公報に記載されているのとほぼ同様の組成の高Cr低Ni系二相ステン鋼の溶湯を、砂型又は金型等の鋳型に鋳込んだ後、凝固した鋳鋼品

: 0.05~1.5%のいずれか1種を含み、残部が実質的にFeより成る、熱交換器や海洋構造物用材料としての高Cr低Ni系二相ステンレス鋼が先に提案された(特公昭53-43372号)。

ところで、耐海水性にすぐれた材料が要求されるのは何も構造用素材のみではなく、前述のように、ポンプやバルブ等のような鋳造によつて製造される機器部材も同様の事情にあり、このような部材を二相ステンレス鋼にて製造するには、通常、砂型に溶湯を注湯して凝固せしめた後、そのまま常温まで放置して冷却するのを待つた上で型ばらしをし、製品を取出すという方法が採用されていたが、 σ 相を析出しやすい二相ステンレス鋼にて鋳造品を製造しようとする、鋳造凝固後室温までの冷却過程にフェライト相の一部が σ + γ 相に変態し、室温において靱性及び延性が著しく低下して σ 相脆化割れを発生するという不都合を回避することができず、従つて鋳鋼品を安定して量産し難いという欠点があつた。そして、これは比較的高い温度の海水に対しても良好な耐食性を示

が1000℃を下回らない温度を保っている間に型ばらしを行つて急冷してやれば、 σ 相の析出が効率良く抑制でき、 σ 相脆化割れを生じない耐海水性にすぐれた鋳鋼品を安定して製造できるとの知見を得るに至つたのである。

この発明は、上記知見に基づいてなされたものであつて、

C: 0.05%以下(以下、成分量を示す%は重量%とする)、

Si: 2.0%以下、Mn: 2.0%以下、

Cr: 22.0~30.0%、Ni: 4.0~11.0%、

Mo: 0.5~5.0%、Cu: 0.10~0.60%、

P: 0.04%以下、S: 0.03%以下、

N: 0.25%以下、

を含有するとともに、さらに、

W: 0.05~1.50%、V: 0.05~1.50%、
のうちのいずれか1種をも含有し、

Fe及び不可避不純物: 残り、

から成る成分組成の高Cr低Ni系ステンレス鋼溶湯を鋳型に注入し、凝固せしめた後、それが1000

て未溶の融度域にまで温度降下する前の高温状態にある間に型ばらしを行い、その後直ちに急冷して σ 相の析出を抑制することによつて、 σ 相脆化割れを発生することなく、耐海水性にすぐれた二相ステンレス鋼品を安定して製造できるようにしたことと特徴を有するものである。

つきに、この発明の二相ステンレス鋼品の製造方法において、鋼の組成成分量、及び型ばらし時の温度を上記の通りに限定した理由を説明する。

A) 組成成分量

④ C

Cは二相ステンレス鋼の耐隙間腐食性に悪影響を及ぼすので、出来るだけ低く抑えることが望ましいが、鋼の製造コストとの兼ね合いから、その含有量を0.05%以下と定めた。

⑤ Si

Siは脱酸剤として有効な元素である上、鋳造性、特に溶鋼の流動性を改善する作用があるが、2.0%を超えて含有させると溶接割れ感受性が高くなることから、その含有量を2.0%以下と定めた。

せると、その効果の割には価格の高い鋼となることから、Ni成分含有量を4.0～11.0%と定めた。

⑥ Mo

Mo成分には、鋼の耐海水性を著しく向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方5.0%を超えて含有させてもそれ以上の目立つた向上効果が得られないばかりか、鋼価格の上昇を招くようになることから、その含有量を0.5～5.0%と定めた。

⑦ Cu

Cu成分はこの発明における二相ステンレス鋼の重要成分であり、鋼の耐孔食性、耐隙間腐食性、並びに一般耐食性を著しく向上させる作用を有しているが、Moと共存させた場合、その含有量が0.10%未満では前記作用に所望の効果をj得ることができず、一方0.60%を超えて含有させると逆に耐食性が劣化するようになることから、その含有量を0.10～0.60%と定めた。

⑧ P

⑨ Mn

Mn成分は脱酸剤・脱硫剤として有用な元素であるが、2.0%を超えて含有させると孔食・隙間腐食性を劣化させるようになることから、その含有量を2.0%以下と定めた。

⑩ Cr

Cr成分はステンレス鋼として重要な元素であり、特に耐孔食性、耐隙間腐食性、及び一般耐食性を著しく向上させる作用があるが、その含有量が22.0%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方30.0%を超えて含有させると鋳造性及び靱性を劣化するようになることから、その含有量を22.0～30.0%と定めた。

⑪ Ni

Ni成分には、鋼の機械的性質及び一般耐食性を著しく向上させる作用があるが、その含有量が4.0%未満では前記作用に所望の効果をj得ることができないうえ、所望のフェライト-オーステナイト二相組織を得ることができなくなる。一方、Niは高価な元素であり、11.0%を超えて含有さ

P含有量が0.04%を超えると鋼の溶接性が劣化することから、鋼中のP含有量を0.04%以下と定めた。

⑫ S

Sは鋼の耐孔食性、耐隙間腐食性に悪影響を及ぼす元素であり、その含有量は出来るだけ少ない方がよい。しかしながら、鋼の製造コストを考慮して、Sの含有量を0.03%以下と定めた。

⑬ N

Nは、Moと共存させると耐食性の向上に著しい効果を発揮するものであるが、0.25%を超えて含有させると鋼にブローホールを生じさせて鋼質を悪化するようになることから、N含有量を0.25%以下と定めた。

⑭ W及びV

W成分及びV成分には、Mo及びCr等との共存で海水に対する鋼の耐孔食性、耐隙間腐食性をさらに向上するという均等な作用があるが、その含有量がそれぞれ0.05%未満では前記作用に所望の効果をj得ることができず、該効果は0.05%の

特開昭59-107019(4)

含有量から顕著になり、1.50%まで漸増する。しかしながら、1.50%を超えて添加してもそれ以上の耐食性向上効果が得られないばかりか、鋼の溶接性を劣化するようになることから、W成分及びV成分の含有量をそれぞれ0.05～1.50%と定めた。

B) 型ばらし温度

高Cr、高Mo系二相ステンレス鋼鋼品は、第1図に示すT-T曲線からも明らかなように、950℃以下の温度でフェライト相の $\sigma + r$ 相への変態が起り、温度の低下と共に変態開始時間は短時間側へ移行して850℃がノーズとなり極めて短時間で σ 相が析出する。このため、鋼鋼品は鋳造凝固後の冷却過程の徐冷によつて、フェライト相の $\sigma + r$ 相への変態が容易に進行し、 σ 相脆化割れを発生する。このようなことから、高温状態時の型ばらし温度を、フェライト相の $\sigma + r$ 相への変態が起らない1000℃までに限定したのである。

なお、この発明における急冷とは、水冷や、水スプレー冷却等、要するに σ 相の析出が抑えられ

る程度の冷却速度の得られるものであれば如何なる方法をも採用することができる。

また、この発明の方法によつて得られる二相ステンレス鋼鋼品は、フェライト量が40～60%となるように調整されるのが好ましい。なぜなら、フェライト量はその機械的性質に大きく影響し、その量が40%未満では耐力が低く、一方60%を超えると強度並びに靱性に劣化傾向がみられるからである。

ついで、実施例により比較例と対比しながらこの発明を具体的に説明する。

実施例

まず、通常の方法によつて第1表に示す如き成分組成の鋼鋼A～Nをそれぞれ溶製した。なお、第1表中の*印は、その点における化学成分量が本発明対象鋼から外れていることを示すものである。

つづいて、各鋼鋼A～Nの溶湯を砂型に鋳造して、25～100mm×40～100mm×400mm(鋳込み重量：140kg)の段付材を得た。この

第 1 表

鋼種		化 学 成 分 (重 量 %)												Fe+ その他の 不 純 物	フェライト量 (%)
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	P	S	N	W	V		
本発明対象鋼	A	0.018	0.45	0.83	24.83	4.83	3.19	0.40	0.012	0.009	0.234	0.75	—	残	50.4
	B	0.031	0.57	0.92	26.14	5.89	3.50	0.15	0.009	0.007	0.212	—	0.68	残	52.3
	C	0.017	0.38	0.99	27.81	9.52	3.20	0.28	0.013	0.009	0.153	0.45	—	残	42.2
	D	0.014	0.54	0.81	29.87	10.5	4.13	0.21	0.010	0.010	0.162	1.23	—	残	49.8
	E	0.021	0.60	0.89	24.96	6.92	3.02	0.14	0.014	0.008	0.140	—	0.06	残	53.2
	F	0.017	0.55	0.93	25.53	7.08	2.98	0.32	0.012	0.007	0.132	—	1.47	残	56.8
	G	0.025	0.62	0.75	25.21	7.52	3.13	0.23	0.011	0.009	0.151	1.42	—	残	49.8
	H	0.017	0.43	0.85	25.34	7.01	3.01	0.30	0.012	0.008	0.172	0.07	—	残	48.6
比較鋼	I	0.06*	0.53	1.57	16.80*	13.63*	2.12	0.10	0.013	0.008	—	—*	—*	残	(SU316)
	J	0.014	0.48	0.90	24.68	6.29	2.06	0.007	0.011	0.009	0.178	—*	—*	残	45.3
	K	0.026	0.55	0.88	25.40	5.69	1.95	1.50*	0.012	0.008	0.126	—*	—*	残	63.4
	L	0.013	0.60	0.91	24.56	7.62	2.86	0.77*	0.012	0.008	0.06	—*	—*	残	71.2
	M	0.021	0.45	0.81	28.51	8.80	3.12	0.03	0.010	0.009	0.098	—*	—*	残	65.3
	N	0.014	0.58	0.75	25.22	7.02	3.09	0.28	0.010	0.009	0.141	—*	—*	残	50.2

(注) フェライト量は、点算法による測定値である。

特開昭59-107019(5)

鋳造の際には、溶鋼注湯後26分27秒経過してから型ばらしを行ない、表面温度が1000℃で直ちに水冷した。得られた段付鋳鋼材のフェライト量を測定し、その値を第1表に併せて示した。

つぎに、得られた各鋳鋼材を1100℃×4hr.水冷の溶体化処理を行った後、該各鋳鋼材から試験片を切り出し、沸騰1% HCl溶液中における腐食速度、及び海水中の耐隙間腐食性を調べた。

第2図は、沸騰1% HCl溶液中における鋳鋼品A～Nの腐食速度を示したものであるが、本発明方法によつて得られた鋳鋼品は、従来のオーステナイトステンレス鋼(鋼種I)に比較しても耐食性が大幅に改善されており、同一Crレベルの二相ステンレス鋼品J～Nと比べても、腐食速度が約10分の1という低い値を示していることがわかる。

第3図は、海水中の耐隙間腐食性を実験室的試験法で試験した結果を示すものである。試験方法としては、3mm×20mm×3.0mmと、3mm×12mm×3.0mmの2枚の試片を重ね合せて、テフロン

製ボルト・ナットで締め付け、試験片に隙間を形成したものを使用した。腐食環境としては、3% NaCl+ $\frac{1}{20}$ MのNa₂SO₄からなる80℃の人工海水を用いた。そして、腐食試験期間は30日とした。

第3図に示される結果からも、本発明方法で得られた鋳鋼品A～Hは、腐食量が微小であり、実際の高温海水中においても極めて良好な耐海水性能を示すことが明らかである。

ついで、第1表に示される鋼種Aの成分組成の鋳溶湯を、前記と同様の砂型2個に鋳造し、1個は前記と同様、注湯後26分27秒経過してから型ばらしを行い、表面温度1000℃で水冷した(本発明方法)。

他の1個は、砂型に鋳込んだまま室温まで放冷した(従来法)。

このようにして得られた2個の二相ステンレス鋳鋼品について、放射線試験、ダイテック試験、及び顕微鏡試験を行ったところ、第2表に示されるような結果が得られ、また第4図に示されるよ

うな顕微鏡組織が観察された。

第2表

	RT結果	PT結果	ミクロ組織
本発明	割れ・欠陥なし	インジケーションなし	$\alpha + \gamma$
従来法	割れが2個発生	インジケーション2個発生	$\alpha + \gamma + \sigma$

第2表に示される結果からは、本発明の方法によれば割れ発生が全く認められない健全な鋳塊が得られるのに対して、従来法では σ 相析出による脆化割れが発生することが明らかである。

また、第4図からは、本発明方法で得られた鋳塊(第4図(a))では σ 相の析出が全く認められない[フェライト+オーステナイト]の二相組織が観察されたのに対して、従来法で得られた鋳塊(第4図(b))では多量の σ 相析出が認められた。

以上の実施例からも明らかなように、この発明の方法を実施することにより、 σ 相析出による脆化割れを生じない健全な耐海水性にすぐれた鋳鋼品を安定して得られることがわかる。

上述のように、この発明によれば、耐海水性に極めてすぐれた二相ステンレス鋳鋼品を、複雑な設備や手数を要することなく、低コストに安定して量産することが可能となり、海水プラントやその他機器類の適用分野をさらに拡大することができると、工業上有用な効果がもたらされるのである。

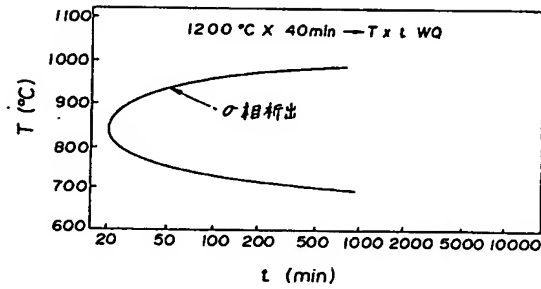
4. 図面の簡単な説明

第1図は高Cr高Mo系二相ステンレス鋼のTTT曲線であり、第2図は沸騰1% HCl溶液中における各種鋳鋼品の腐食速度を比較した結果を示すグラフ、第3図は海水における各種鋳鋼品の耐隙間腐食性を比較した結果を示すグラフ、第4図は二相ステンレス鋳鋼の顕微鏡写真図で、第4図(a)は本発明方法によつて得られた鋳鋼品の組織を示すものであり、第4図(b)は従来法によつて得られた鋳鋼品の組織を示すものである。

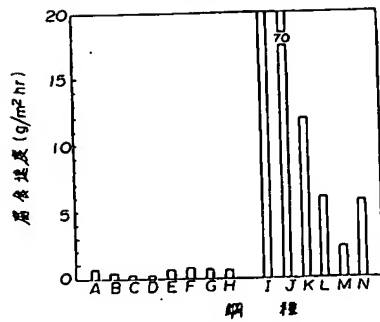
出願人 日本ステンレス株式会社

代理人 富田和夫 ほか1名

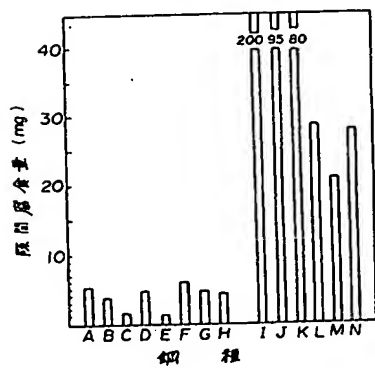
第 1 図



第 2 図

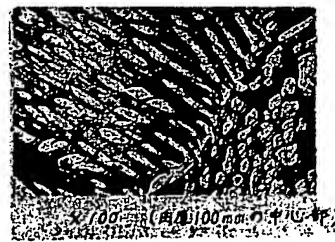


第 3 図



第 4 図

(a)



(b)

